بازدهی جریان پالسی در فرایند پوشش‌دهی نانوذرات طلا از محلول دی‌سیانورات پتاسیم*

پریسا وحدت‌خواه[۱] سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد[۲]

چکیده

مقایسه‌ی اثر دو نوع زیرلایه و افزودنی نشان داد که هنگام پوشش‌دهی پالسی نانوذرات طلا، استفاده از اکسید ایندیم- قلع (به‌جای مس) و سیس‌تئین (به‌جای یُدید پتاسیم) سبب بهبود مُرفولوژی، افزایش تعداد نانوبلورها و بازدهی جریان الکتریکی و خواص فتوکاتالیزری می‌شود. مطالعات میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که با افزایش فرکانس پالسی از ۵۰ به ۱۴۲/۸ هرتز و استفاده از یُدید پتاسیم، نانوخوشه‌های طلا روی سطح مس ظاهر می‌شوند و ضخامت پوشش و بازدهی جریان افزایش می‌یابند، ولی با کاهش چگالی جریان از ۱۰ به ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، ضخامت پوشش و بازدهی جریان کاهش می‌یابند.

واژه‌های کلیدی نانوذرات طلا، رسوب‌دهی الکتریکی پالسی، سیس‌تئین، یُدید پتاسیم، مس، اکسید ایندیم- قلع.

Pulse Current Efficiency in Coating Process of Gold Nanoparticles from Potassium Dicyanoaurate Solution

P. Vahdatkhah S.K. Sadrnezhaad

Abstract

Comparison of the effects of two substrates and additives on pulse current electrodeposition of Au nanoparticles showed that using indium-tin oxide instead of Cu and cysteine instead of potassium iodide can improve morphology, current efficiency, photocatalytic effect and increase the number of nanocrystals. The examinations using the field-emission scanning-electron-microscope (FE-SEM) showed that Au nanoclusters appear on the Cu surface when pulse frequency increases from 50 to 142.8 Hz and potassium iodide additive is added, whereas both the coating thickness and the current efficiency increased with the frequency of the pulse current. As current density decreased, the deposition thickness and the cathodic current efficiency decreased from 10 to 2.5 mA/cm^2.

Key Word Gold nanoparticles, Pulse electrodeposition, Cysteine, Potassium iodide, Cu, Indium-Tin oxide.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/٤/۲۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۲) نویسنده‌ی مسئول، استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

مقدمه

نانوذرات طلا به‌دلیل خواص منحصر به‌فرد از قبیل هدایت الکتریکی، زیست‌سازگاری، رفتار نوری و الکترونیکی تنظیم‌پذیر، فعالیّت کاتالیزری، مقاومت به سایش و پایداری، مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند [1-3]. بیش‌ترین کاربرد نانوذرات طلا، در حس‌گرهای الکترونیکی، بیوحس‌گرها و الکترودهای مورد استفاده در سیستم‌های کاتالیزوری است. در صورتی‌که نانوذرات طلا روی مواد هادی نشانده شوند، خواص الکتروکاتالیزری یگانه‌ای برگرفته از خصوصیّات نانوذرات فلزی و نیز، زیرلایه‌ی هادی به‌دست می‌آورند؛ به‌طوری‌که می‌توانند در ساخت حس‌گرهای الکترونیکی، بیوحس‌گرها و الکترودهای کاتالیزوری به‌کار روند [1,4-8]. مثال قابل توجه، پوشش نانوذرات طلا بر اکسید ایندیم- قلع (AuNPs-ITO) است که به‌دلیل شفافیّت نوری و هدایت الکتریکی خوبِ اکسید ایندیم- قلع همراه با پایداری شیمیایی بالا، به‌طور خاص به سینتیک انتقال ناهمگن الکترون کمک کرده و کاربردهای الکتروشیمیایی و الکتروکاتالیزری وسیعی را فراهم کرده است [1,2,5]. چند نمونه از کاربردهای این ماده عبارتند از اندازه‌گیری الکتروشیمیایی بیومُلکول‌ها مانند اسید اوریک، شناسایی نوری غیرخطی و آشکارسازی طیف‌نگاری مانند طیف‌نگاری رزُنانس پلاسمای سطحی [5].

شیوه‌های مختلفی برای رسوب‌دهی نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع وجود دارند. راه‌کار کلی، خودمونتاژی بر اساس مُلکول‌های پیونددهنده (Binder) است، ولی در این روش، هدایت و فعالیّت کاتالیزری نانوذرات تحت تأثیر مُلکول‌های پیونددهنده قرار می‌گیرند [8]. برای غلبه بر این مشکل، تاکنون بیش‌تر از روش رشد دانه‌ای (Seed-mediated growth) بیش‌تر از سایر روش‌ها بهره گرفته شده است [5,8]، امّا این روش تا حدی پیچیده و زمان‌بر است. از روش‌های نشاندن با فرکانس رادیویی(-Radio (Sputtering frequency [1]، و لیتوگرافی نانوکروی (Nanospherical lithography) [9]، نیز برای اتصال نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع استفاده می‌شود. اخیراً هم رسوب‌دهی الکتروشیمیایی که روشی نسبتاً ساده، سریع، دارای انتخاب‌پذیری بالا و مقرون‌به‌صرفه است، به‌عنوان روشی مطلوب برای سنتز نانوذرات، به‌کار گرفته شده است [2,8,10].

برای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نانوذرات طلا بر اکسید ایندیم- قلع، قبلاً از ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic voltammetry) [2,8,11]، پتانسیل پیمایشی(-Potential sweeping) و پلّه پتانسیل (Potential-step) [7] استفاده شده است. در آب‌کاری طلا، جریان پالسی نسبت به جریان مستقیم، رسوب‌های براق‌تر و صاف‌تری نتیجه می‌دهد. ریز شدن دانه‌ها، کم شدن گاز، کاهش تخلخل، افزایش چسبندگی، کاهش مقاومت الکتریکی، یکنواخت شدن ضخامت و سختی، بهبود مقاومت به سایش، تسریع آب‌کاری و افزایش بازدهی جریان کاتدی در اثر آب‌کاری با جریان پالسی مشاهده شده است [12,۱۳]. در آب‌کاری با جریان مستقیم، تنها عامل متغیّر، چگالی جریان است؛ امّا در آب‌کاری پالسی، زمان روشن شدن، زمان خاموش شدن و چگالی جریان پیک، سه متغیّر مستقل قابل کنترل هستند [۱۳].

نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است که استفاده از افزودنی و نوع آن تأثیر به‌سزایی بر مُرفولوژی سطحی نانوذرات رسوب داده شده بر سطح پلاتین دارد. استفاده از افزودنی سیس‌تئین، سبب تشکیل کُمپلکسی با یون‌های طلا می‌شود و ذرات طلا را بر سطح پلاتین به‌طور مجزا رسوب می‌دهد [14]. به‌این ترتیب، تعداد نانوذرات طلای رسوب داده شده افزایش می‌یابد و ذرات دندریتی شکل، تیغه‌ای و ناهموار حاصل می‌شوند [15]. وجود سیس‌تئین یا یون‌های یُدید در محلول رسوب‌دهی الکتریکی، باعث تغییر قابل ملاحظه‌ی اندازه و جهت‌گیری نانوذرات طلا روی زیرلایه‌ی کربن شیشه‌ای می‌شود [16]. با حضور ۱۰۰ میکرومولار سیس‌تئین و یون یُدید، نانوذرات طلا

به‌ترتیب در محدوده اندازه‌ی ۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر در صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) و در محدوده اندازه‌ی ۱۰ تا ٤۰ نانومتر در صفحه‌ی (۱۱۱) روی کربن شیشه‌ای توسط محققین قبلی تشکیل شده‌اند [16].

در تحقیق حاضر، تأثیر زیرلایه‌های اکسید ایندیم- قلع و مس و دو نوع افزودنی سیس‌تئین و یُدید پتاسیم بر مُرفولوژی سطحی و بازدهی جریان کاتدی در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا از محلول دی‌سیانورات پتاسیم به‌طور کمّی و در مقایسه با هم بررسی می‌شوند. اثر متغیّرهای رسوب‌دهی مانند فرکانس پالس و چگالی جریان کاتدی بر مُرفولوژی سطحی رسوب و بازدهی جریان الکتریکی با هم مقایسه و مقادیر بهینه معرفی می‌شوند. درک اثر این متغیّرها می‌تواند تلاش برای بهبود خواص غیرخطی نوری و انتقال بار در پوشش نانوذرات طلا بر سطح زیرلایه‌ی اکسید ایندیم- قلع و مس را تسهیل کند و تعداد محصولات به‌دست آمده برای کاربردهای گوناگون با استفاده از پوشش طلا با ابعاد نانو را افزایش دهد.

مواد و روش انجام آزمایش

برای انجام عملیات آب‌کاری، از محلول نشان داده شده در جدول (۱) استفاده شد. غلظت طلا و افزودنی‌ها در محلول، به‌ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۵ میلی‌مولار بود.

جدول ۱ شرایط محلول در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا

نام ترکیب	غلظت (گرم بر لیتر)	pH (تثبیت‌شده با KOH)
$KAu(CN)_2$	۰/۱۰	≈۸/۵
$K_4P_2O_7$	۱/۵۰	
$C_4H_6O_4$	۰/۵۰	
$C_2H_2O_4$	۰/۱۰	

در این تحقیق، از الکترودهای اکسید ایندیم- قلع و مس برای رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا استفاده شد. الکترود مسی ابتدا و قبل از هر مرحله‌ی آزمون، با سنباده‌ی ۳۰۰۰ سنباده زده شد و سپس، با استفاده از ذرات پودر آلومینا به‌قطر ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرومتر تا رسیدن به سطح آینه‌ای پولیش شد. پس از آن، با اسید کلریدریک ۵ درصد به‌مدّت ۲۰ ثانیه اسیدشویی شد و در نهایت، با آب مقطر و اَستون شستشو و خشک شد. الکترود اکسید ایندیم- قلع نیز به‌ترتیب در محلول‌های آب صابون، آب مقطر و اَستون به‌مدّت ۱۰ دقیقه تحت امواج فوق‌صوت قرار گرفت.

در جدول (۲)، شرایط اعمالی و تغییرات بازدهی جریان در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا آورده شده است. شرایط اولیّه در این پژوهش (نمونه‌ی یک)، بر اساس شرایط بهینه‌ی به‌دست‌آمده در تحقیق قبلی [۱۳]، انتخاب شد و با بررسی متغیّرهای مختلف در جدول (۲)، رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا روی زیرلایه‌های مختلف انجام شد.

جدول ۲ شرایط اعمالی در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا (زمان کل آب‌کاری: ۱دقیقه، چرخه‌ی کاری: ۳۰ درصد، غلظت طلا: ۰/۵ mM)

نمونه	چگالی جریان (mA/cm^2)	فرکانس (Hz)	افزودنی	زیرلایه
۱	۱۰	۵۰	سیستئین	مس
۲	۱۰	۱۰۰	سیستئین	مس
۳	۱۰	١٤٢/٨	سیستئین	مس
٤	۵	۵۰	سیستئین	مس
۵	۲/۵	۵۰	سیستئین	مس
٦	۱۰	۵۰	KI	مس
۷	۱۰	۵۰	سیستئین	ITO

برای تعیین بازدهی جریان کاتدی، از نسبت ضخامت تجربی به ضخامت تئوری استفاده شد. ضخامت‌های تئوری و تجربی با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شوند [17]:

$$T = \frac{w\times 10000}{d\times A} \qquad (۱)$$

در این رابطه، w وزن ماده‌ی آب‌کاری شده (گرم)، d چگالی (گرم بر سانتی‌متر مکعب)، A مساحت

(سانتی‌متر مربع) و Tضخامت ماده‌ی رسوب داده شده است. برای به‌دست‌آوردن وزن تئوری ماده‌ی رسوب داده شده، از رابطه‌ی (۲) استفاده می‌شود [17]:

$$w = \frac{I_{av} \times t \times \text{atomic weight}}{96500 \times \text{valency}} \qquad (۲)$$

در رابطه‌ی (۲)، I_{av} جریان میانگین (جریان پیک×چرخه‌ی کاری) و tزمان واقعی (کل رسوب‌دهی) بر حسب ثانیه است. وزن تجربی ماده‌ی آب‌کاری شدهروی الکترود نیز با به‌دست‌آوردن تفاوت وزن الکترود قبل و بعد از آب‌کاری به‌دست می‌آید. مطابق با تعریف بازدهی جریان، ضخامت با بازدهی نسبت مستقیم دارد. در این تحقیق، با توجه به زمان رسوب‌دهی و چرخه‌ی کاری مساوی در تمام آزمون‌ها، وزن نانوذرات طلای رسوب داده شده (تئوری) در تمام نمونه‌ها برابر بود. به‌همین دلیل، برای بررسی بهتر بازدهی جریان کاتدی الکترودها، وزن نانوذرات طلای رسوب داده شده (تجربی) با یک‌دیگر مقایسه شد و الکترود شماره‌ی ۱ به‌عنوان شرایط اولیّه، مبنای مقایسه‌ی نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

برای تعیین مقدار طلا در محلول سیانیدی طلا، از دستگاه طیف‌نگار جذب اتمی (AAS) مدل جی‌بی‌سی آوانتا پی‌ام (GBC Avanta PM) ساخت کشور استرالیا و برای بررسی تعیین مُرفولوژی ریزساختار پوشش‌های ایجاد شده، از میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل هیتاچی اس ۴۱۶۰ (Hitachi S4160) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای تحلیل تصویرهای گرفته شده توسط میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، از نرم‌افزار کِلمکس (Clemex) استفاده شد.

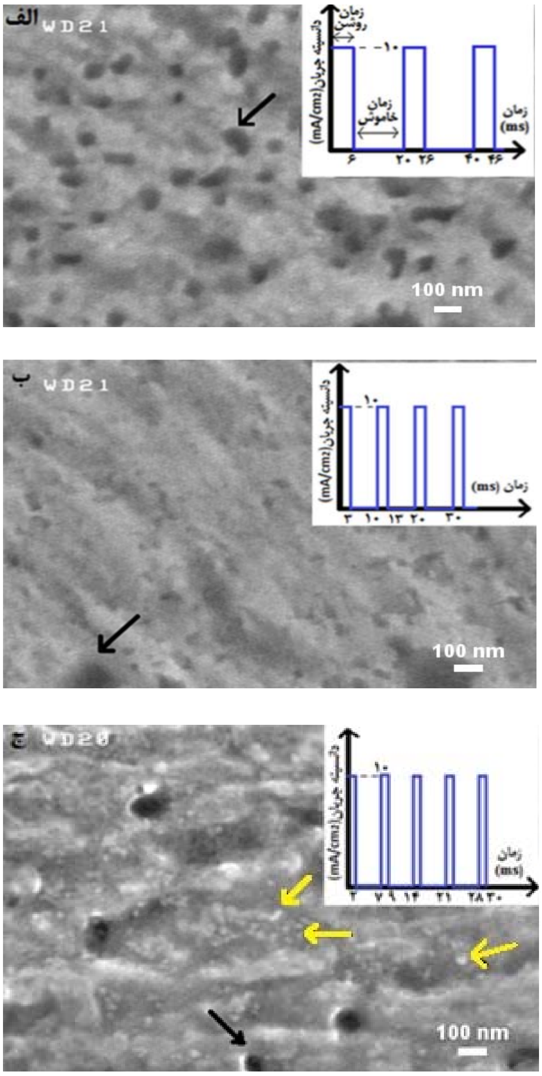
نتایج و بحث

اثر فرکانس بر بازدهی جریان کاتدی و مُرفولوژی سطحی الکترود. در جدول (۳)، درصد افزایش بازدهی جریان کاتدی در الکترودها نسبت به نمونه‌ی اوّل آورده شده است. مطابق با نتایج داده شده در جدول (۳)، وقتی فرکانس از ۱۰۰ به ۱۴۲/۸ هرتز افزایش می‌یابد، بر بازدهی جریان کاتدی بیش از ۲۰۰ درصد افزوده می‌شود. اثر فرکانس بر ریزساختار پوشش‌های طلای رسوب داده شده، در شکل (۱) نشان داده شده است.

جدول ۳ درصد افزایش بازدهی جریان الکترودها نسبت به نمونه‌ی اول

نمونه	۲	۳	۴	۵	۶
$\frac{(CE_n - CE_1)}{CE_1} \times 100$	۱۰۰	۲۱۶/۷	-۱۶/۷	-۳۳/۳	۱۵۰

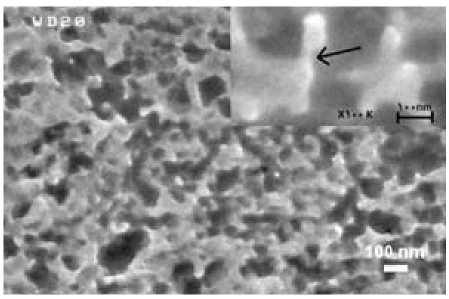
CE_n: بازدهی جریان در نمونه‌ی n-ام و CE_1: بازدهی جریان در نمونه‌ی اول.



شکل ۱ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترود نانوذرات طلا روی مس در فرکانس (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰ و (پ) ۱۴۲/۸ هرتز. حفره‌ها و خوشه‌ها به‌ترتیب با پیکان‌های مشکی و زرد رنگ نشان داده شده‌اند.

تصـــــویرهای (۱- الـــف)، (۱- ب) و (۱- ج)، به‌ترتیب مربوط به نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ هستند. منطقه‌ی روشن، مُرفولوژی سطوح مربوط به پوشـش نـانوذرات طلا روی مس و مناطق تیره، تخلخل پوشـش را نشـان می‌دهد. مُرفولوژی سطح رسوب بـه پتانسـیل اعمـالی، زمان رسوب‌دهی، ترکیب محلول و آماده‌سازی زیرلایه بستگی دارد [18]. فرکانس پالس بر غلظـت یـون‌هـای فلزی موجود در لایه‌ی نفوذ و اضافه‌ولتاژ سطحی تأثیر می‌گذارد. افزایش نوسان تناوبی مربوط به لایه‌ی نفـوذ پالسی، با افزایش فرکانس پالس همراه است. بـا توجـه به رابطه‌های (۱) و (۲) وزن و ضـخامت تئـوری مـاده‌ی آب‌کاری شده و بازدهی نباید با فرکانس تغییر کنند؛ ولـی وزن و ضخامت تجربی و بازدهی عملا" با فرکانس تغییـر کنند، ولی با تغییر فرکانس، وزن تجربی مـاده‌ی آب‌کـاری شده، ضخامت تجربی و بازده تغییر می‌کنند کـه دلیـل آن، افزایش غلظت یون‌های فلـزی در لایـه‌ی نفـوذ اسـت. بـا افزایش فرکانس تا حدود ۳ برابر (از ۵۰ به ۱۴۲/۸ هرتـز)، وزن تجربی نانوذرات پوشش داده شـده نیـز تـا حـدود ۳ برابر افزایش می‌یابد.

با توجه به تئوری جوانه‌زنـی، انتظـار مـی‌رود بـا افـــزایش فرکـــانس پـــالس و افـــزایش ســـرعت جوانه‌زنی،رسوبات دانه‌ریز به‌دست آینـد[12]؛ ولـی بـا توجه به مُرفولوژی سطوح نشـان داده شـده در شـکل (۱)، افزایش فرکانس سبب افزایش ضخامت، چگالی و بـه هـم پیوسـتگی ذرات مـی‌شـود. در شـکل (۲)، به‌هم‌پیوستگی ذرات و بزرگ شـدن قطـر آنهـا کـه بـا پیکان مشخص شده‌اند، به‌خوبی دیده می‌شود.



شکل ۲ تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترود نانوذرات طلا روی مس ساخته شده در فرکانس ۱۴۲/۸ هرتز

دلیل وجود تناقض در مشاهدات عینـی بـه نتـایج تئوری جوانه‌زنی، است که سازوکارهای جوانـه‌زنـی و رشد در کل زمان رسوب‌دهـی، در الکترودهـا در حـال وقوع است. رقابت بین این دو سازوکار، تعیین کننده‌ی اندازه، شکل، چگالی، توزیع و فاصـله‌ی بـین ذرات در نمونه‌ها می‌باشد [15]. با توجه به تئوری جوانه‌زنی، بـا افزایش فرکانس، ذرات ریز می‌شوند، ولی با توجـه بـه مساحت مقطع پوشـش روی الکتـرود و چگـالی ذرات رسوب کرده، زمـانی کـه چگـالی ذرات از حـد بهینـه بیشتر شود، به‌هـم‌پیوسـتگی و افـزایش انـدازه‌ی ذرات مشاهده خواهد شد. در الکترودهـای AuNPs-Cu نیـز به‌دلیل بیشـتر چگـالی ذرات از حـد بهینـه بـا افـزایش فرکانس، اندازه‌ی ذرات افزایش یافته است (شکل ۱).

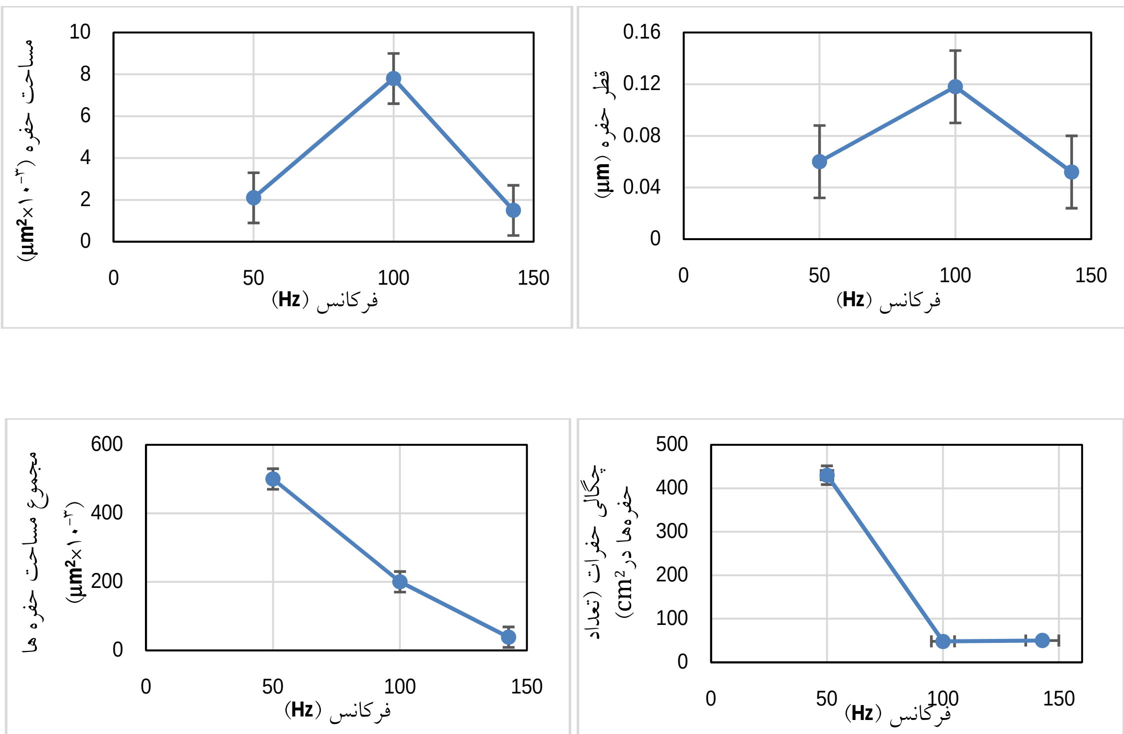
تعداد زیـادی از خوشـه‌هـای کوچـک نـانوذرات طلای تشکیل شده روی سطح که به‌طور اتفاقی توزیـع شده‌اند، در شکل (۱- ج) مشـاهده مـی‌شـود. خوشـه، مجموعه‌ای از اتم‌ها یا مولکول‌های متصل به‌هم و یـک جسم فیزیکی واسطه بین اتم‌ها یا مولکول‌های انفـرادی و مـاده‌ی متـراکم اسـت. خوشـه‌هـا بـه‌دلیـل انـدازه‌ی محـدودی کـه دارنـد، خـواص الکترونیکـی، نـوری، مغناطیسی و کاتـالیزری ویـژه‌ای دارنـد [19]. پـس از ایجاد جوانه‌ها، خوشه‌های کوچکی ایجاد می‌شـوند. بـا رشـد ایـن خوشـه‌هـا، سـاختارهای بلـوری متفـاوتی می‌توانند به‌وجود آیند که منجر به تولید نانوبلورهای با شکل‌های متفاوت مـی‌شـوند. بنـابراین، بـا اسـتفاده از خوشه‌ها، مشـاهده‌ی تغییـر خـواص اساسـی مـاده بـا شکل‌گیری سـاختارهای بلـوری متفـاوت از جوانـه‌هـا میسّر اسـت [20]. برخـی از خوشـه‌هـای دارای شـکل مشخصه، با پیکان در شکل (۱- ج) نشان داده شده‌اند. چون خوشه‌ها به‌خوبی از هم جدا نشـده‌انـد، انـدازه‌ی میانگین خوشه قابل اندازه‌گیری نیست.

با توجه به ضخامت پوشش در اطراف حفره‌ها که در شکل (۱) با پیکان مشـخص شـده اسـت، افـزایش ضخامت پوشش پوشش در این مناطق بـه‌خـوبی قابـل مشاهده است. ایـن تـأثیر بـا افـزایش بـازدهی جریـان کاتدی داده شـده در جـدول (۳) منطبـق اسـت. نتـایج

حاصل از بررسی تأثیر فرکانس بر اندازه‌ی ذرات طلای پوشش داده شده، با مشاهدات به‌دست‌آمده در مرجع [3] مطابقت دارد. تأثیر افزایش فرکانس بر اندازه و مساحت حفره‌های سطحی برای الکترود نانوذرات طلا روی مس، با استفاده از نرم‌افزار تحلیل تصویری کِلمکس تعیین شد و نتایج حاصل در شکل (۳) آورده شده است.

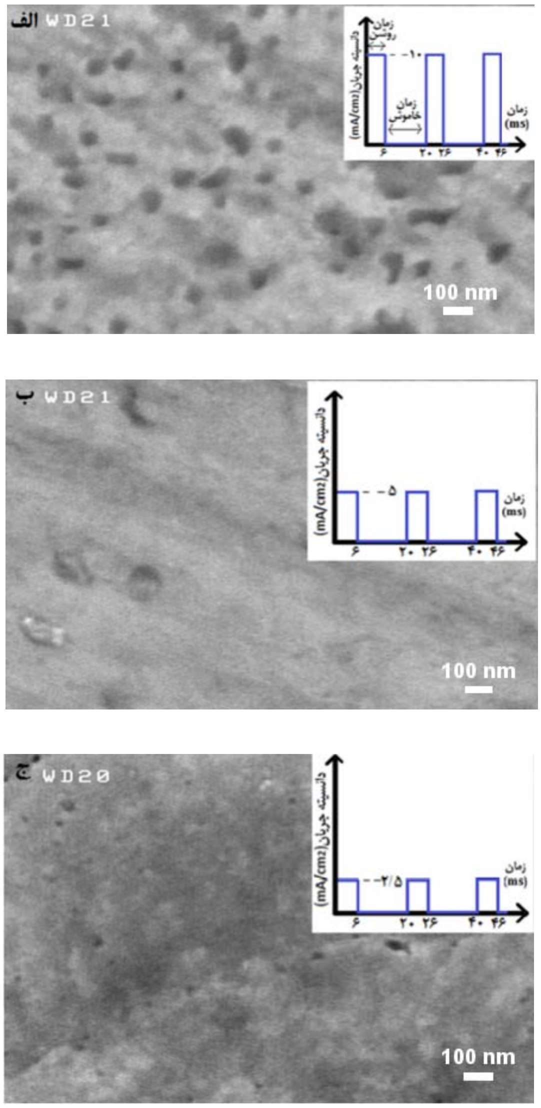
مقایسه‌ی قطر، مساحت و چگالی حفره‌های موجود در نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس تا حدود ۱۵۰ هرتز، مساحت حفره‌ها در مجموع کاهش می‌یابد (شکل ۳). کمینه، بیشینه و میانگین قطر و مساحت حفره‌ها از فرکانس ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز افزایش و سپس، از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز کاهش می‌یابد. چگالی حفره‌های سطحی نیز با افزایش فرکانس از ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز کاهش چشم‌گیری داشته است، ولی از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز میزان ثابتی داشته است. در واقع در فرکانس ۱۴۲/۸ هرتز، هم میزان کل تخلخل کاهش یافته است و هم قطر و مساحت حفره‌ها کوچک شده‌اند. این موضوع، نشان‌دهنده‌ی کیفیّت سطحی بالای به‌دست‌آمده در این فرکانس است.

با افزایش فرکانس، به‌هم‌پیوستگی ذرات و توزیع باز قطر ذرات رخ می‌دهد. این اثر با افزایش فرکانس از ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز، منجر به کاهش مساحت کل حفره‌های سطحی و افزایش اندازه و مساحت حفره‌ها مطابق شکل (۱) می‌شود. امّا با افزایش فرکانس از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز، چگالی ذرات تولید شده به حدی زیاد است که افزون بر کاهش مساحت کل حفره‌های سطحی، مساحت و اندازه‌ی آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. مشاهدات عینی نشان می‌دهند که فرکانس ۱۵۰ هرتز، فرکانس مناسبی برای رسوب‌دهی نانوذرات طلا روی مس است.



شکل ۳ تأثیر افزایش فرکانس بر قطر، مساحت و چگالی حفره‌های سطحی الکترود نانوذرات طلا روی مس

اثر چگالی جریان بر بازدهی جریان کاتدی و مُرفولوژی سطحی الکترود. در شکل (٤)، اثر چگالی جریان بر مُرفولوژی پوشش قابل مشاهده است. تفاوت قابل توجه در شکل‌های (٤- ب) و (٤- ج) نسبت به (٤- الف)، کاهش تخلخل همراه با کاهش چگالی جریان و تشکیل لایه‌ی هموار است.



شکل ٤ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترود نانوذرات طلا روی مس در چگالی جریان (الف) ۱۰، (ب) ۵ و (ج) $۲/۵\ mA/cm^2$

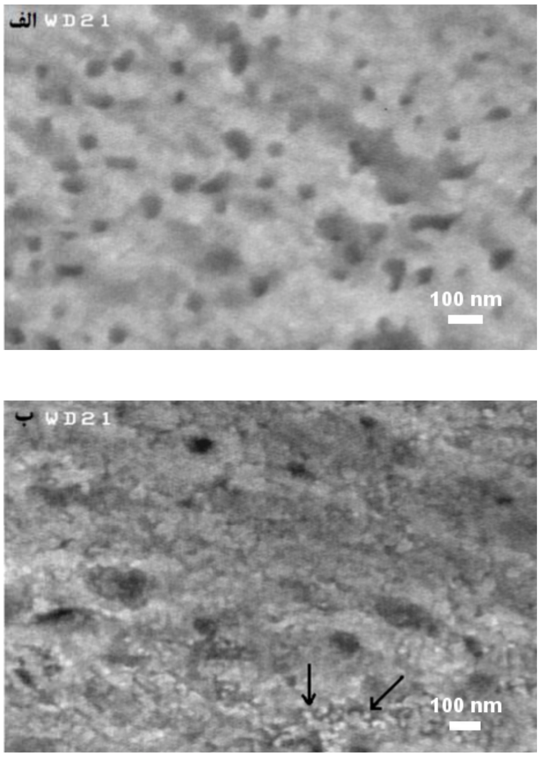
همان‌گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با کاهش چگالی جریان، ضخامت و بازدهی کاتدی هم‌زمان با میزان تخلخل، کاهش می‌یابند. این نتیجه با رابطه‌ی (۲) هم‌خوانی دارد. با فرض یکسان بودن سطح الکترودهای پوشش داده شده، کاهش چگالی جریان را می‌توان مستقیماً به کاهش جریان پیک وابسته کرد. طبق این رابطه، با کاهش جریان پیک، وزن ماده‌ی رسوب کرده، ضخامت پوشش نانوذرات طلا و در نتیجه، بازده جریان کاتدی کاهش خواهد یافت. ضخامت لایه‌ی نفوذی پالسی، افزون بر فرکانس، به چگالی جریان نیز مرتبط است. در نتایج تحقیقات قبلی نیز مشاهده شده است که چگالی جوانه‌زنی به‌طور نمایی با ولتاژ اضافی افزایش می‌یابد. رابطه‌ی بین چگالی جریان (i) و ولتاژ اضافی (η) با معادله‌ی تافل بیان می‌شود (رابطه‌ی (۳)). در این رابطه، a و b ثابت‌های تافل می‌باشند. وابستگی نمایی به‌دلیل توزیع انرژی فعّال‌سازی، با مکان‌های جوانه‌زنی مرتبط است [4].

$$\eta = a + b \times \log i \qquad (۳)$$

با کاهش چگالی جریان، مکان‌های جوانه‌زنی برای نانوذرات طلا کاهش می‌یابند، ولی هم‌زمان با آن، رشد ذرات افزایش خواهد یافت. مطابق شکل (٤)، ذرات به‌گونه‌ای رشد کرده اندکه سطح الکترود را پوشانده‌اند و باعث کاهش تخلخل سطحی شده‌اند.

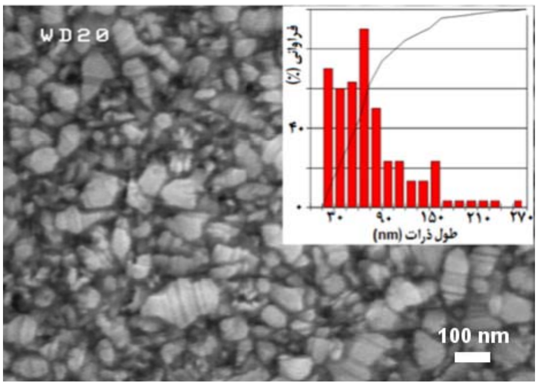
اثر افزودنی بر بازدهی جریان کاتدی و مُورفولوژی سطحی الکترود. شکل (٥- الف) و (٥- ب)، به‌ترتیب مربوط به نمونه‌های ۱ و ٦ هستند. در نمونه‌ی ۱، افزودنی سیس‌تئین و در نمونه‌ی ٦، افزودنی یُدید پتاسیم استفاده شده است. در شکل (٥) مشاهده می‌شود که با افزودن یُدید پتاسیم، تخلخل کاهش پیدا کرده است و تعداد زیادی از نانوخوشه‌ها در سطح تشکیل شده‌اند. برخی از این خوشه‌ها در شکل (٥- ب) با پیکان مشخص شده‌اند. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳)، بازدهی جریان کاتدی و در نتیجه،

ضخامت رسوب در حضور افزودنی یُدید پتاسیم بیش‌تر از سیس‌تئین است. بنابراین، افزودنی یُدید پتاسیم بیش‌تر از سیس‌تئین با یون‌های طلا تشکیل کُمپلکس می‌دهد و در نتیجه، افزایش چگالی جوانه‌زنی موجب کاهش تخلخل و تشکیل نانوخوشه‌ها بر سطح الکترود می‌شود.



شکل ۵ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترود نانوذرات طلا روی مس در حضور افزودنی سیس‌تئین (الف) و یُدید پتاسیم (ب)

اثر زیرلایه بر مُرفولوژی سطحی الکترود – همان‌گونه که در شکل (٦) مشاهده می شود، با تغییر زیرلایه از مس به اکسید ایندیم- قلع، بلورهای فراوانی با اندازه دانه‌های متنوع با گذشت زمان، رشد می‌کنند. سینتیک جوانه‌زنی و رشد بلورها در مراحل آغازین رسوب‌گذاری که بستگی به ترکیب محلول، پی‌اچ، دما و ماهیّت زیرلایه دارد، بر خواص فیزیکی و مُرفولوژی رسوب تأثیر دارد [21]. هنگامی که ضخامت رسوب به ۱ میکرومتر یا بیش‌تر می‌رسد، عامل اصلی در مُرفولوژی پوشش، فرایند الکتروشیمیایی است، ولی زمانی که ضخامت رسوب کاهش می‌یابد، زیرلایه نقش بسیار مهمی در این زمینه ایفا می‌کند [22]. از آنجا که ضخامت تئوری در تمام نمونه‌ها به‌جز نمونه‌ی شماره‌ی ۵، برابر با ۰/۲ میکرومتر و برای نمونه‌ی ۵، برابر با ۰/۰۵ میکرومتر است، زیرلایه در مُرفولوژی پوشش مورد مطالعه در این تحقیق نقش اساسی دارد.



شکل ٦ تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به الکترود AuNPs-ITO پس از فرایند پوشش‌دهی

مقاومت ویژه‌ی مس برابر با ١٦/٨ نانواهم.متر و مقاومت زیر لایه (Sheet) اکسید ایندیم- قلع برابر با ۱۵ اهم بر سانتی‌متر مربع است. این اعداد نشان‌دهنده‌ی این هستند که اکسید ایندیم- قلع نسبت به مس، از مقاومت الکتریکی بیش‌تری برخوردار است. گزارش‌ها در مراجع علمی حکایت از رابطه‌ی عکس بین مقاومت زیرلایه با اندازه‌ی ذرات طلا دارد [23,24].

همان‌طور که در تصویر به‌دست آمده توسط میکروسکُپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترود نانوذرات طلا روی الکترود اکسیدایندیم- قلع مشاهده می‌شود (شکل ٦)، سطح پوشش مشتمل بر دو فاز است؛ یکی با دانه‌های کوچک و توزیع سطحی غیریکنواخت و دیگری، دارای دانه‌های بزرگ که بر روی بلورهای رشد کرده در فاز اوّل، شکل می‌گیرند. هیستوگرام اندازه‌ی نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع، در شکل (٦) آمده است. با توجه به این

هیستوگرام، کمینه، بیشینه و میانگین اندازه‌ی نانوذرات طلا به‌ترتیب ۲۰، ۳۰۰ و ۷۵ نانومتر است.

در شکل (٦)، سطح صاف و بلورین نانوذرات طلا مشاهده می‌شود که با سازوکار رشد جانبی غیریکنواخت ایجاد شده‌اند. رشد این سطوح صاف در مقیاس اتمی به‌وسیله‌ی حرکت پلّه‌ها روی سطوح صورت می‌گیرد. در واقع، فصل مشترک نفوذی از تعداد زیادی پلّه‌ی سطحی (تولید تعدادی پلّه از صفحه‌های فشرده) که شامل ناپیوستگی (jog) هستند، تشکیل می‌شود. چنین سطحی، ضریب جایابی (Accommodation factor) بسیار بالایی دارد و رشد آن به‌آسانی انجام می‌شود. با پیوستن یا ترک اتم‌ها در ناپیوستگی‌های موجود در این پلّه‌ها، حرکت این پلّه‌ها روی سطح بلور امکان‌پذیر می‌شود [25].

نتیجه‌گیری

۱- با افزایش فرکانس تا ١٤٢/٨ هرتز، کاهش چگالی جریان تا ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و استفاده از افزودنی یُدید پتاسیم، تخلخل کاهش یافت.

۲- با افزایش فرکانس و افزودن یُدید پتاسیم، ضخامت پوشش و بازدهی جریان کاتدی افزایش یافتند و نانوخوشه‌های طلا روی سطح مس مشاهده شدند.

۳- با کاهش چگالی جریان، ضخامت و بازدهی الکتریکی کاهش پیدا کرد.

٤- با تغییر زیرلایه از مس به اکسید اینديم- قلع، مُرفولوژی سطح بهبود یافت. این بهبود، با افزایش چگالی جوانه‌زنی و تنوع تعداد، اندازه و شکل بلورهای رشد کرده با گذشت زمان همراه بود که منجر به تولید نانوذرات طلا با میانگین اندازه‌ی ذرات ۷۵ نانومتر شد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله، از همکاری ارزنده‌ی آقایان روزبه سیاوش‌مؤخر و محسن صالحی دولابی برای انجام این پژوهش و حمایت معاون پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف، قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Ballarin, B., Cassani, M. C., Maccato, C. and Gasparotto, A., "RF-sputtering preparation of gold-nanoparticle-modified ITO electrodes for electrocatalytic applications," Nanotechnology, Vol. 22, p. 275711, (2011).
2. Dai, X. and Compton, R. G., "Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application to the detection of arsenic(III)," Analytical sciences : *the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry,* Vol. 22, pp. 567-70, (2006).
3. Sarvestani, R. K. and Williams, J. D., "Frequency-Dependent Control of Grain Size in Electroplating Gold for Nanoscale Applications," Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 13, pp. D37-D39, (2010).
4. Olson, T. S., Atanassov, P. and Brevnov, D. A., "Electrodeposition of Gold Particles on Aluminum Substrates Containing Copper," *The Journal of Physical Chemistry B,* Vol. 109, pp. 1243-1250, (2004).
5. Oyama, M., "Wet Chemical Preparations and Electrochemical Applications of Metal Nanoparticle-

Attached Indium Tin Oxide Electrodes," Review of Polarography, Vol. 53, pp. 3-18, (2007).

6. Mei Gao, D., Sun, Y. Y., Zhao, Q., Bo Hu, J. and Long Li, Q., "Determination of hemoglobin at a novel NH2/ITO ion implantation modified electrode," MicrochimicaActa, Vol. 160, pp. 241-246, (2008).
7. Tang, Y.-Y. and Chen, P.-Y., "Gold Nanoparticle-electrodeposited Electrodes Used for p-NitrophenolDetection in Acidic Media: Effect of Electrodeposition Parameters on Particle Density, Size Distribution, and Electrode Performance," *Journal of the Chinese Chemical Society,* Vol. 58, pp. 723-731, (2011).
8. Wang, L., Mao, W., Ni, D., Di, J., Wu, Y. and Tu, Y., "Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium/tin oxide film coated glass and its application for electrochemical biosensor," Electrochemistry Communications, Vol. 10, pp. 673-676, (2008).
9. Sun, F., Cai, W., Li, Y., Duan, G., Nichols, W., Liang, C., Koshizaki, N., Fang, Q. and Boyd, I., "Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports," *Applied Physics B,* Vol. 81, pp. 765-768, (2005).
10. Ustarroz, J., Gupta, U., Hubin, A., Bals, S. and Terryn, H., "Electrodeposition of Ag nanoparticles onto carbon coated TEM grids: A direct approach to study early stages of nucleation," *Electrochemistry Communications,* Vol. 12, pp. 1706-1709, (2010).
11. Choi, Y.-B., Kim, H., Han, G., Kim, H.-H. and Kim, S., "Voltammetric detection of trimethylamine using immobilized trimethylamine dehydrogenase on an electrodeposited goldnanoparticle electrode," *Biotechnology and Bioprocess Engineering,* Vol. 16, pp. 631-637, (2011).
12. QI-XIA, Y., "The effects of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold," *Plating and surface finishing,* Vol. 76, pp. 52-53, (1989).

۱۳. سیاوش موخر، ر.، "آبکاری پالسی طلای خالص و آلیاژی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۸۹).

14. Dolati, A., Imanieh, I., Salehi, F. and Farahani, M., "The effect of cysteine on electrodeposition of gold nanoparticle," Materials Science and Engineering: B, Vol. 176, pp. 1307-1312, (2011).
15. Sakai, N., Fujiwara, Y., Arai, M., Yu, K., and Tatsuma, T., "Electrodeposition of gold nanoparticles on ITO: Control of morphology and plasmon resonance-based absorption and scattering," *Journal of Electroanalytical Chemistry,*Vol. 628, pp. 7-15, (2009).
16. El-Deab, M. S., Sotomura, T. and Ohsaka, T., "Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au (100)-like gold nanoparticles," Electrochemistry Communications,Vol. 7, pp. 29-34, (2005).
17. Shanthi, C., Barathan, S., Jaiswal, R. and Arunachalam, R. "Study of surface morphology in DC and pulse plating of silver alloy," *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences,* Vol. 16, p. 128, (2009).

18. Li, Y. and Lasia, A., "Study of gold deposition on copper by electrochemical and microscopic techniques," *Journal of applied electrochemistry,* Vol. 27, pp. 643-650, (1997).

19. Kashtanov, P., Hippler, R., Smirnov, B. and Bhattacharyya, S., "Thermal fragmentation of nano-size clusters on surfaces," EPL (Europhysics Letters),Vol. 90, p. 16001, (2010).

20. Binns, C., "Materials produced by assembling gas-phase nanoclusters," Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 8, pp. 203-209, (2004).

21. Li, Y., Chrzanowski, W. and Lasia, A., "Nucleation and crystal growth in gold electrodeposition from acid solution Part I: Soft gold," *Journal of applied electrochemistry,* Vol. 26, pp. 843-852, (1996).

22. Paunovic, M., Schlesinger, M. and Snyder, D. D., "Fundamental Considerations," in Modern Electroplating, ed: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-32, (2010).

23. Bu, L., Wang, W. and Wang, H., "Effect of the substrate on the electrodeposition of $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ thin films," Materials Research Bulletin, Vol. 43, pp. 1808-1813, (2008).

24. Bouraiou, A., Aida, M., Tomasella, E. and Attaf, N., "ITO substrate resistivity effect on the properties of $CuInSe_2$ deposited using two-electrode system," *Journal of materials science,* Vol. 44, pp. 1241-1244, (2009).

25. Abbaschian, R. and Reed-Hill, R. E., “Physical Metallurgy Principles”, 3rd ed., pp. 441, Tehran: Nopardazan Publisher, (2002).